

CLIPPEDIMAGE= JP408269727A

PAT-NO: JP408269727A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08269727 A

TITLE: ELECTROLESS PALLADIUM PLATING SOLUTION AND PLATING METHOD

PUBN-DATE: October 15, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KUBO, MOTONOBU

KAMITAMARI, TOORU

HOTTA, TERRUYUKI

MASAMOTO, HIROKAZU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

C UYEMURA & CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP07097779

APPL-DATE: March 30, 1995

INT-CL_(IPC): C23C018/44; H01L021/321 ; H05K003/24

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve plating bath stability, depositing rate and plating film property by adding an inorganic sulfur compound such as thiosulfate into an electroless palladium plating solution containing a palladium compound, a reducing agent and a complexing agent.

CONSTITUTION: The inorganic sulfur compound is added into the electroless palladium plating solution containing the palladium compound, the reducing agent and the complexing agent. As the palladium compound, a water soluble salt such as palladium chloride is suitable and is used by 0.001-0.5mol/l. Hypophosphorous acid, its salt, phosphorous acid, its salt, a borohydride, aminoborane as the reducing agent and ammonia, amines as the complexing agent are respectively used. As the inorganic sulfur compound, thiosulfate, polythionate, dithionite, sulfite and dithionate or the like is used by 0.01-10mmol/l. A plating film hardly causing cracks is rapidly formed by controlling the pH of the plating solution to 4-10 and dipping a material to be plated thereinto.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

DID:

JP 08269727 A

(19) 日本特許庁 (JP)

(22) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-269727

(23) 公開日 平成8年(1996)10月15日

| | | | |
|--|--|---|-------------|
| (51) Int.Cl. C 23 C 18/44 H 01 L 21/321 H 05 K 3/24 | 類別記号 P 1 7511-4E 9169-4M 9168-4M | 序内登録番号 C 23 C 18/44 H 05 K 3/24 H 01 L 21/32 603A 604B | 技術表示箇所 A |
|--|--|---|-------------|

特許請求 未請求 請求項の数4 P D (全4頁)

| | |
|--------------------------|--|
| (21) 出願番号 特願平7-97779 | (71) 田嶋人 0001068227 上村工業株式会社 大阪府大阪市中央区道修町3丁目2番6号 |
| (22) 出願日 平成7年(1995)3/30日 | (72) 発明者 久保 元伸 大阪府枚方市出口1丁目5番1号 上村工業株式会社中央研究所内 |
| | (73) 発明者 上玉井 敏 大阪府枚方市出口1丁目5番1号 上村工業株式会社中央研究所内 |
| | (74) 発明者 坂田 雄幸 大阪府枚方市出口1丁目5番1号 上村工業株式会社中央研究所内 |
| | (75) 代理人 井原士 小島 隆司 |

[最終頁に続く](#)

(54) 【発明の名前】 無電解パラジウムめっき液及びめっき方法

(55) 【要約】

【構成】 パラジウム化合物と、次單リン酸及びその塩、次單リン酸及びその塩並びに水素化ホウ素化物及びアミンボラン類から選ばれる元素と、アンモニア及びアミン類から選ばれる錯化剤とを含有する無電解パラジウムめっき液に、チオ硫酸塩、ボリチオン硫酸、亞二ナオノ鉄塩、重碳酸塩及び二ナオノ鉄塩から選ばれる無電解鋼化合物を添加してなることを特徴とする無電解パラジウムめっき液。

【効果】 本発明の無電解パラジウムめっき液は、耐食性が高く、このため高溫でてもさすまで表面を腐食しないことができ、また析出速度が大きいと共に、皮膜強度に優れ、クラック発生がなく、半田付着性、ポンディング性に優れためっき皮膜を与えるものである。

(2)

特開平6 269727

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 バラジウム化合物と、次亜リン酸及びその塩、堿金属酸及びその塩から選ばれる無機ホウ素化合物及びアミンボラン類から選ばれる還元剤と、アンモニア及びアミン類から選ばれる強化剤とを含有する無電解バラジウムめっき液に、チオ尿素と、ボリオキソ酸塩、亜ニチオン酸塩、亜硫酸酸塩及び「 γ -タウロ酸塩から選ばれる無機硫酸化合物を添加してすることを特徴とする無電解バラジウムめっき液。

【請求項2】 無電解貴金属化合物の濃度量が0.01~1.0mmol/lである請求項1記載のめっき液。

【請求項3】 pHが4~10である請求項1は2記載のめっき液。

【請求項4】 請求項1乃至3のいずれか1項に記載のめっき液中に被めっき物を泡漂して該被めっき物上に無電解バラジウムめっき皮膜を形成することを特徴とする無電解バラジウムめっき方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の所属の技術分野】 本発明は、電子部品等へのポンディング用めっきなどとして好適に用いられる無電解バラジウムめっき液及びめっき方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来、電子機器の組合技術としては、無電解ニッケルめっき／無電解金めっきプロセスが主流であるが、最近においては電子部品等をコストダウンさせることができれば、このコストの高い無電解金めっきに代えて無電解バラジウムめっきが注目されるようになってきた。

【0003】 このため、種々の無電解バラジウムめっき液が開発されている(特開昭62-2-124280号、特開平1-2668877号、特開平5-124551号参照)。

【0004】しかし、従来の無電解バラジウムめっき液はクラックが発生し易く、このため半導體性及びポンディング性がめっき皮膜に比べて劣るという問題があった。また、従来の無電解バラジウムめっき液は他の安定性に弱り、液に析出速度も遅いという問題もあった。

【0005】本発明は上記事情に鑑みられたもので、析出速度性に優れ、析出速度も大きい。クラックの発生し難いめっき皮膜を導入する無電解バラジウムめっき液及びめっき方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段及び作用】 本発明者は、上記目的を達成するため前述を行った結果、バラジウム化合物と、次亜リン酸及びその塩、堿金属酸及びその塩並びに水素化ホウ素化合物及び「 γ -タウロ酸塩から選ばれる無電解バラジウムめっき液に、アンモニア及びアミン類から選ばれる強化剤と、アンモニア及びアミン類から選ばれる還元剤とを含有する無電解バラジウムめっき液に、チオ尿

酸塩、ボリオキソ酸塩、亜ニチオン酸塩、亜硫酸酸塩及びニチオン酸塩から選ばれる無機硫酸化合物を添加することにより、無電解バラジウムめっき液の安定性が鋼板に向上する上、析出速度も向上し、また得られた無電解バラジウムめっき皮膜にクラックが生じ難く、このため半導體性、ポンディング性に優れためっき皮膜を形成し得ることを見出した。本発明をなすに至つたものである。

【0007】以下、本発明につき更に詳しく述べると、本発明の無電解バラジウムめっき液は、バラジウム化合物と、次亜リン酸及びその塩、堿金属酸及びその塩並びに水素化ホウ素化合物及びアミンボラン類から選ばれる還元剤と、アンモニア及びアミン類から選ばれる強化剤とを含有する無電解バラジウムめっき液に対し、無機硫酸化合物を添加してなるものである。

【0008】ここで、バラジウム化合物としては、水溶性のものであればいずれのものでもよく、例えばジバジウム、硫酸バラジウム、酢酸バラジウムなどを用いることができる。その使用量は、0.001~1.0mmol/l。

【0009】特に0.01~0.1mmol/lとするとことが好ましい。少なすぎるとめっき速度が低下し、多すぎると皮膜物性が低下するおそれがある。

【0010】また、濃度削除しては、上述したように、次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム等の次亜リン酸塩、更に之類、次亜リン酸ナトリウム等の重亜リン酸塩、水素化ホウ素ナトリウム等の水素化ホウ素化合物、ジメチルアミンボラン、ジエチルアミンがワン等のアミンボラン類のいずれかを使用する。その使用量は0.01~5mmol/l、特に0.1~2mmol/lとすることが好ましい。少なすぎると析出速度が低下し、多すぎると皮膜物性が低下するおそれがある。

【0011】更に、錯化剤としてアンモニアやアミン類を使用する。アミン類としては、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、ベンジルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、EDTA、EDTAナトリウム、N-メドロシジテレンジアミン三酢酸及びその塩、グリシン、N-メチルグリシン、ピントイン酸、イミダゾリン、2-メチル-2-エチルグリシンなどが挙げられる。これらの1種を単独で又は2種以上を併用して使用することができる。これらの中では、特にジメチルアミン、エチレンジアミン、N-ヒドロキシテレンジアミン三酢酸が好ましい。その使用量は0.001~1.0mmol/l、特に0.1~2mmol/lとすることが好ましい。少なすぎると液の安定性が低下し、多すぎるときめき速度が低下する。

【0012】本発明の無電解バラジウムめっき液には、上記成分に加えてチオ尿素塩(2種の無機硫酸化合物)、ボリオキソ酸塩(例えばの2-N-5-ソーボン酸)において、n=1~4の無機硫酸化合物)、亜ニチオン酸塩

50

(3)

特開平8-269727

3

(3種の無機酸化物)、アセト酸 (4種の無機酸化物)、ニオウム酸塩 (3種の無機酸化物) から選ばれる無機酸化物の1種又は2種以上を添加するもので、これによりめっき液の安定性、析出速度、めっき表面特性が顕著に向かうものである。なお、上記塩としてはナトリウム塩等の水溶性塩が使用される。

【0012】上記無機酸化物の添加量は0、0.1～1.0mmol/L (ミリモル)/L、特に0.1～5mmol/L/1であり、この量が少すぎると上記した効果が十分に発現されず、また多すぎるとめっき速度が低下する傾向にある。

【0013】本発明のめっき液には、特にめっき皮膜の均一性向上を目的としてヨイオン性、カチオン性、アニオン性、両性の各種界面活性剤を添加することができる。この場合、その添加量は0.0.1～10g/L/1とすることができる。

【0014】本発明のめっき液はpH4～10、特に6～8であることが好ましく、pHが低すぎるときの安定性が悪く、pHが高すぎるときめっき液にクラックが生じやすくなる。

【0015】上述した無電解パラジウムめっき液は電子部品のポンディング用めっきなどとして好適に使用されるが、これを用いてめっきを行う場合は、このめっき液中にめっき物を浸漬すればよい。めっき液の材料としては、鉄、コバルト、ニッケル、銅、銀、金、白金、パラジウムなどをこれらの合金といった無電解パラジウムめっき皮膜の形成層に陥れ性のある金属を挙げることができる。また、難燃性のない金属であれば、いわゆるガルバニックシェーリングを行う(めっき物に対し陽極溶解が生じる所以である)か、又は上記難燃性のある金属のめっき皮膜を形成してからめっき液を上げよ。またグラス、セラミクス、プラスチック等、既に上記難燃性のない金属などに対しては通常に使っているパラジウム粉などの全量低濃度を付着させた後にめっきを行なうことができる。

【0016】なお、めっき温度は30～80°C、特に50～70°Cとすることが好ましい。また、必要によりめっき液を搅拌することができます。

【0017】【発明の効果】本発明の無電解パラジウムめっき液は、めっき液の安定性が高く、このため高濃度でのめっき作業を実施できることができる。また析出速度が大きいと共に、皮膜物性に優れ、クラック発生がなく、半導体特性、ポンディング性に優れためっき皮膜を与えるものである。

【0018】【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具體的に説明するが、本説明は下記の実験結果に制限されるものではない。

【0019】【比較例1】
PdCl₂: 5 g/L
硫酸銅: 50

4

| | |
|---------------------|--|
| エチレンジアミン | 3 g/L |
| 次亜リン酸ソーダ | 20 g/L |
| pH | 8 |
| 温度 | 50°C |
| 【0020】【比較例2】 | |
| PdCl ₂ : | 3 g/L |
| エチレンジアミン | 25 g/L |
| 次亜リン酸ソーダ | 20 g/L |
| オゾジアリコール酸 | 20mg/L |
| pH | 8 |
| 温度 | 50°C |
| 【0021】【比較例3】 | |
| PdCl ₂ : | 3 g/L |
| エチレンジアミン | 25 g/L |
| 次亜リン酸ソーダ | 20 g/L |
| ジメチルアミンボラン | 10 g/L |
| pH | 8 |
| 温度 | 50°C |
| 【0022】【実施例1】 | |
| PdCl ₂ : | 3 g/L |
| エチレンジアミン | 25 g/L |
| 次亜リン酸ソーダ | 20 g/L |
| オゾジアリコール酸 | 50mg/L |
| pH | 8 |
| 温度 | 50°C |
| 【0023】【実施例2】 | |
| PdCl ₂ : | 3 g/L |
| エチレンジアミン | 25 g/L |
| 次亜リン酸ソーダ | 20 g/L |
| ニチオナントソーダ | 40mg/L |
| pH | 8 |
| 温度 | 70°C |
| 【0024】【実施例3】 | |
| PdCl ₂ : | 3 g/L |
| エチレンジアミン | 25 g/L |
| ジメチルアミンボラン | 10 g/L |
| 次亜リン酸ソーダ | 40mg/L |
| pH | 8 |
| 温度 | 70°C |
| 【0025】【実施例4】 | |
| PdCl ₂ : | 3 g/L |
| エチレンジアミン | 25 g/L |
| ジメチルアミンボラン | 10 g/L |
| ニチオナントソーダ | 50mg/L |
| pH | 8 |
| 温度 | 70°C |
| 【0026】 | 上記成分を水に溶解し、各項のめっき液を調製した後、その安定性を下記方法で調べた。 りりごく初期試験: 90°Cで高溫浴でめっき液100mLをビーカー中に密閉する。 |

(4)

特開平6-269727

5

高温放熱試験：室温状態でめっき液1リットルをボリエナレン容器中に密閉保存。次に、表面にニッケルーカウ素系無電解ニッケルめっきを施した（Ni 4 μm）鉄板を上記各めっき液中に浸漬し、各例中に記載した浴温で1時間めっき液中に経過後、各例中に記載した浴温で1時間めっきを行ひ、その後出温度を評価した。また、同様の条件で無電解パラジウムめっき皮膜を0.5 μm 施し、SE法観察でクラックの有無を調べた。

【0027】更に、下記方法により、半田流れ性、ボンディング性を評価した。

半田流れ性：10×50mmの42アレイメニスコグラム【表1】

| | 比 較 案 | | | 実 驗 案 | | |
|----------------------|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| 90°C 加熱 | 2時間 後分析 | 5時間 後分析 | 4時間 後分析 | 2時間 後分析 | 5時間 後分析 | 30時間 後分析 |
| 常温 放熱 | 1時間 後分析 | 2時間 後分析 | 1時間 後分析 | 6ヶ月 無変化 | 6ヶ月 無変化 | 6ヶ月 無変化 |
| 粉 出 游 燥 (μm / 時間) | 0.5 | 0.6 | 0.4 | 1.8 | 2.5 | 2.4 |
| クラック の 有無 | 有り | 若干 | 若干 | 無し | 無し | 無し |
| 半田 流れ 性 | 不良 | 不良 | 不良 | 良 | 良 | 良 |
| ボンディング 性 | 不良 | 不良 | 不良 | 良 | 良 | 良 |

6

* フ用試片に同上下地ニッケルめっきを施し、次いで無電解パラジウムめっき皮膜を0.5 μm施した後、メニスコグラフで評価した。この場合、ニッケル／金プロセスの半田流れを基準に評価した。

ボンディング性：評価用ピースにめっき（めっき条件は同上）、金線によるボンディングを行って強度を評価した。この場合、ニッケル／金プロセスを基準に評価した。以上の結果を表1に示す。

【0028】

フロントページの続き

(72)発明者 正本 宏和

大阪府吹田市出口1丁目1番1号 上村ビル
萬株式会社中央研究所内